

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 065 718

A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82104218.1

(51) Int. Cl.³: C 08 L 11/00

C 08 F 36/18

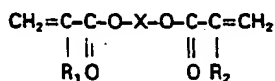
(22) Anmeldetag: 14.05.82

(30) Priorität: 26.05.81 DE 3120992

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.12.82 Patentblatt 82/48(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT(71) Anmelder: BAYER AG
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen
D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)(72) Erfinder: Musch, Rüdiger, Dr.
Altenberger-Dom-Strasse 169
D-5060 Bergisch-Gladbach 2(DE)(72) Erfinder: Pampus, Gottfried, Dr.
Mahnweg 2
D-5000 Köln 80(DE)(72) Erfinder: Müller, Peter, Dr.
Ahornstrasse 2
D-5014 Kerpen(DE)(72) Erfinder: Eisele, Ulrich, Dr.
Alfred-Kubin-Strasse 13
D-5090 Leverkusen 1(DE)(72) Erfinder: Konter, Wolfgang, Dr.
Esenstrasse 49
D-4040 Neuss 21(DE)(72) Erfinder: Göbel, Wilhelm, Dr.
Max-Beckmann-Strasse 37
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(54) Mischungen aus Chloroprenpolymeren und ihre Herstellung.

(57) Als Polychloropren-Elastomer, das sich durch eine gute Verarbeitbarkeit und hohe Zugfestigkeit auszeichnet, eignet sich eine Polychloroprenmischung enthaltend ein Sol-Polymer und ein Gel-Polymer im Gewichtsverhältnis 1:4 bis 9:1, dadurch gekennzeichnet, daß beide in Gegenwart von 2,5 - 4,0 Gew.-Teilen des Kaliumsalzes der disproportionierten Abietinsäure (berechnet als Säure), 0,3 - 1,0 Gew.-Teilen eines Kondensationsproduktes aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd und 0,2 - 1,5 Gew.-Teilen Kaliumhydroxid, alle Angaben bezogen auf 100 Gew.-Teile Monomer, hergestellt worden sind und das Gelpolymer ein Copolymerisat aus Chloropren und 1,5 bis 2,5 Mol-%, bezogen auf Gesamtmonomer, eines Diesters der allgemeinen Formel



ist, worin

R₁ und R₂ Wasserstoff, Chlor oder C₁-C₄-Alkyl undX C₂-C₁₀-Alkylen bedeuten.

BEST AVAILABLE COPY

EP 0 065 718 A2

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich

Patente, Marken und Lizenzen Jo/Th-c

Mischungen aus Chloroprenpolymeren und ihre Herstellung

Die Erfindung betrifft Polychloropren-Elastomere, die sich durch eine gute Verarbeitbarkeit und hohe Zugfestigkeit auszeichnen, und ihre Herstellung. Unter guter Verarbeitbarkeit werden beispielsweise die Maßhaltigkeit
5 der Exdrudate, erniedrigte Walzfellbildungszeiten, höhere Spritzleistung usw. verstanden.

Eine Möglichkeit, Polychloropren-Elastomere mit solchen vorteilhaften Eigenschaften herzustellen, besteht darin, einem Latex eines benzollöslichen Polychloropren
10 (Sol-Polymer) den Latex eines vernetzten Polychloroprens (Gel-Polymer) zuzumischen und den Katuschuk beispielsweise durch Gefrierkoagulation zu isolieren.

Zur Herstellung des Gel-Polymeren kann Chloropren mit einem bifunktionellen Monomeren copolymerisiert werden.
15 Ein besonders vorteilhaftes Verfahren dieser Art wird in der DE-AS 17 20 107 beschrieben.

Gemische aus solchen Sol- und Gel-Chloroprenpolymeren hatten bisher den Nachteil, daß ein Zusatz von Gel-Polymer zum Sol-Polymeren die mechanischen Eigen-

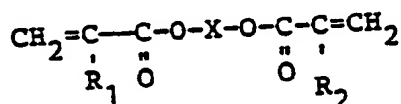
schaften der Vulkanisate, z.B. die Zugfestigkeit verschlechterte.

Es wurden verschiedene Möglichkeiten vorgeschlagen, die Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften abzumildern, z.B. in DE-AS 20 08 673.

Trotzdem konnte nicht verhindert werden, daß bei einem Zusatz von Gel-Polymeren zum Sol-Polymer die Zugfestigkeit stetig abfiel.

- Es wurde nun gefunden, daß ein vernetztes Chloroprenpolymeres hergestellt werden kann, das in Mischungen mit benzollöslichen Chloroprenpolymeren einen Kautschuk ergibt, der die gewünschten guten Verarbeitungseigenschaften aufweist, dessen Vulkanisate jedoch eine wesentlich höhere Zugfestigkeit besitzen als bisher bekannte Vulkanisate aus Polychloropren. Vulkanisate aus Kautschuk-Abmischungen, mit der erfindungsgemäßen Gelkomponente können sogar Zugfestigkeiten aufweisen, die mindestens ebenso hoch sind wie die Zugfestigkeit des Vulkanisats des Sol-Polymeren.
- Gegenstand der Erfindung ist daher eine Polychloroprenmischung enthaltend ein Sol-Polymer und ein Gel-Polymer im Gewichtsverhältnis 1:4 bis 9:1, dadurch gekennzeichnet, daß beide in Gegenwart von 2,5 - 4,0 Gew.-Teilen des Kaliumsalzes der disproportionierten Abietinsäure (berechnet als Säure), 0,3 - 1,0 Gew.-Teilen eines Kondensationsproduktes aus

5 Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd und 0,2 - 1,5 Gew.-
Teilen Kaliumhydroxid, alle Angaben bezogen auf 100 Gew.-
Teile Monomer, hergestellt worden sind und das Gelpolymer
ein Copolymerisat aus Chloropren und 1,5 bis 2,5 Mol-%,
bezogen auf Gesamtmonomer, eines Diesters der allgemeinen
Formel



ist, worin

R_1 und R_2 Wasserstoff, Chlor oder C_1 - C_4 -Alkyl und

10 X C_2 - C_{10} -Alkylen bedeuten.

Bis zu etwa 60 % der Kaliumionen können durch andere
Alkaliionen wie z.B. Li^+ , Na^+ ersetzt werden.

15 Vorzugsweise wird Chloropren mit Ethylenglykoldimeth-
acrylat copolymerisiert. Die Polymerisationstempla-
tur beträgt vorzugsweise 30 bis 55°C.

Die Abmischung des Sol-Polymers mit dem Gel-Polymer
erfolgt unter Rühren bei Temperaturen zwischen 5 und
30°C.

20 Vulkanisate, die aus einem erfindungsgemäßen Kautschuk
erhalten werden, zeigen eine Zugfestigkeit, die um ca.
2 MPa höher liegt als die von Vulkanisaten aus Kaut-
schuken, deren Gel-Polymeres mit mehr als 2,5 Mol-% Di-

5 ester hergestellt wurde. Mit einem Diester-Anteil von weniger als 1,5 Mol-% erhält man zwar ebenfalls hohe Zugfestigkeiten der Vulkanisate, jedoch wird das Verarbeitungsverhalten des Kautschuks und seiner Mischungen verschlechtert.

Die Polymerisation des löslichen und des vernetzten Chloroprenpolymeren wird in Emulsion kontinuierlich oder diskontinuierlich nach üblichen Methoden durchgeführt.

Beispiel 1Herstellung des Sol-Polymeren

	Chloropren	100,00 g
	n-Dodecylmercaptan	0,25 g
	Entsalztes Wasser	120,00 g
5	Kaliumsalz einer disproportionierten Abietinsäure	4,00 g
	Kalilauge	0,80 g
10	Kaliumsalz des Kondensationsproduktes aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd	0,60 g

wurden unter Stickstoff bei 40°C polymerisiert, wobei eine 1 gew.-%ige wäßrige Lösung von Formamidinsulfinsäure kontinuierlich dem Ansatz zufließt.

- Bei einem Monomerenumsatz von 65 % wurde die Reaktion mit 0,04 g einer 2,5 gew.-%igen Lösung von Diethylhydroxylamin abgestoppt und das Monomere durch Wasserdampfdestillation entfernt.

Herstellung des Gel-Polymeren

	Chloropren	95,00 g
20	Ethylenglykoldimethacrylat	5,00 g
	n-Dodecylmercaptan	0,30 g
	Entsalztes Wasser	120,00 g
	Kaliumsalz einer disproportionierten Abietinsäure	3,50 g
25	Kalilauge	0,40 g

Kaliumsalz des Kondensation-
produktes aus Naphthalinsulfon-
säure und Formaldehyd

0,60 g

- 5 wurden unter Stickstoff bei 45°C polymerisiert, indem
eine 2,5 gew.-%ige wäßrige Lösung von Formamidinsulfinsäure
kontinuierlich dem Ansatz zufließt.

Der Latex des Gel-Polymeren wurde mit dem Latex des
Sol-Polymeren in verschiedenen Verhältnissen abgemischt.
Der Kautschuk wurde durch Gefrierkoagulation isoliert.

- 10 Anschließend wurde folgende Mischung hergestellt:

	Kautschuk	100,00 g
	Stearinsäure	0,50 g
	Magnesiumoxid	4,00 g
	Phenyl-β-naphthylamin	2,00 g
15	Aktivruß N 762	30,00 g
	Zinkoxid	5,00 g
	Ethylenthioharnstoff	0,50 g

Die Mischung wurde bei 150°C in 40 min vulkanisiert, die
Zug-Dehnungs-Prüfungen wurden am Normring ausgeführt.

- 20 Nachstehende Tabelle zeigt die Zugfestigkeiten der Vul-
kanisate der verschiedenen Abmischungen.

	Sol-Polymer [g]	100	80	60	40
	Gel-Polymer [g]	0	20	40	60
25	Zugfestigkeit (MPa)	17,9	17,8	19,0	18,1

Für die folgenden Beispiele 2 - 5 wurde ein Sol-Polymer gemäß Beispiel 1 mit einem Gel-Polymeren mit unterschiedlichen Mengen an Ethylenglykoldimethacrylat gemäß Beispiel 1 kontinuierlich polymerisiert und abgemischt.

5

Die Abmischungen enthielten 60 Gew.-% Sol-Polymer und 40 Gew.-% Gel-Polymer bezogen auf Gesamtpolymeres. Der Kautschuk wurde wie oben gemischt und vulkanisiert.

Die nachstehende Tabelle zeigt die Zugfestigkeiten der Vulkanisate.

10

	Chloropren $[\bar{g}]$	Ethylenglykoldimethacrylat $[\bar{g}]$	Zugfestigkeit (MPa)
Beispiel 2	90,50	9,50	14,8
Beispiel 3	93,50	6,50	15,0
Beispiel 4	94,50	5,50	18,8
Beispiel 5	97,00	3,00	18,4

In den Beispielen 6 - 9 wurde das Sol-Polymer aus Beispiel 1 mit Gel-Polymeren mit unterschiedlichen Mengen Ethylenglykoldimethacrylat, hergestellt nach Beispiel 1, abgemischt.

Die Abmischungen enthielten 60 Gew.-% Sol-Polymer und 40 Gew.-% Gel-Polymer, bezogen auf Gesamtpolymer.

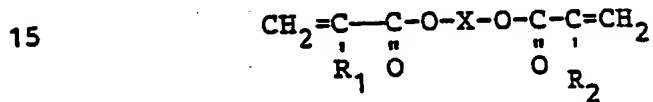
15

An diesen Kautschuken wurde die Spritzquellung als charakteristisches Merkmal für das Verarbeitungsverhalten gemessen.

	Chloropren \bar{g}_7	Ethylengly- koldimeth- acrylat \bar{g}_7	Spritz- quellung (%)
Beispiel 6	90,50	9,50	50
Beispiel 7	95,00	5,00	50
Beispiel 8	97,00	3,00	70
Beispiel 9	99,00	1,00	130

Patentansprüche

1. Polychloroprenmischung enthaltend ein Sol-Polymer und ein Gel-Polymer im Gewichtsverhältnis 1:4 bis 9:1, dadurch gekennzeichnet, daß beide in Gegenwart von 2,5 - 4,0 Gew.-Teilen des Kaliumsalzes der disproportionierten Abietinsäure (berechnet als Säure), 0,3 - 1,0 Gew.-Teilen eines Kondensationsproduktes aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd und 0,2 - 1,5 Gew.-Teilen Kaliumhydroxid, alle Angaben bezogen auf 100 Gew.-Teile Monomer, hergestellt worden sind und das Gelpolymer ein Copolymerisat aus Chloropren und 1,5 bis 2,5 Mol-%, bezogen auf Gesamtmonomer, eines Diesters der allgemeinen Formel



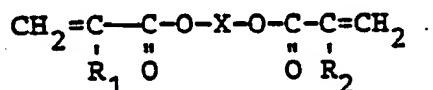
ist, worin

R_1 und R_2 Wasserstoff, Chlor oder C_1 - C_4 -Alkyl und

X C_2 - C_{10} -Alkylen bedeuten.

2. Polychloroprenmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Diester Ethylenglykoldimethacrylat einsetzt.

3. Verfahren zur Herstellung von Chloroprenmischungen
 enthaltend ein Sol-Polymer und ein Gel-Polymer im
 Gewichtsverhältnis 1:4 bis 9:1, dadurch gekenn-
 zeichnet, daß man beide für sich in Gegenwart
 von 2,5 - 4,0 Gew.-Teilen des Kaliumsalzes der
 disproportionierten Abietinsäure (berechnet als
 Säure) 0,3 - 1,0 Gew.-Teilen eines Kondensations-
 produktes aus Naphthalinsulfonsäure und Formal-
 dehyd und 0,2 - 1,5 Gew.-Teilen Kaliumhydroxid,
 alle Angaben bezogen auf 100 Gew.-Teile Monomer,
 durch Polymerisation herstellt und anschließend
 Gel- und Sol-Polymer bei Temperaturen von 5 bis
 30°C vermischt, und daß das Gel-Polymer, ein
 Copolymerisat aus Chloropren und 1,5 bis 2,5
 Mol-%, bezogen auf Gesamtmonomer, eines Diesters
 der allgemeinen Formel



ist, worin

R₁ und R₂ Wasserstoff, Chlor oder C₁-C₄-Alkyl und
 X C₂-C₁₀-Alkylen bedeuten

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
 daß 60 Gew.-% der Kaliumionen durch andere Alkali-
 ionen ersetzt sind.

Le A 21 035

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)